



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

CFE3255 US (3/4)

2001-190866

09/960,285

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 6月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-190866

出 願 人

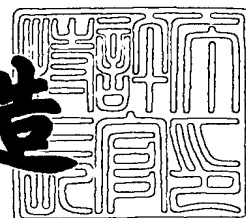
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年10月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3092027

【書類名】 特許願

【整理番号】 4486006

【提出日】 平成13年 6月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明の名称】 発光素子及び表示装置

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 坪山 明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 滝口 隆雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 岡田 伸二郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 鎌谷 淳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 三浦 聖志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社

社内

【氏名】 森山 孝志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 井川 悟史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 古郡 学

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 水谷 英正

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-292490

【出願日】 平成12年 9月26日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-360569

【出願日】 平成12年11月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子及び表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化 1】



（但し、MはIr、Rh、Pdであり、nは2、または3である。

NとCは、金属原子Mに結合した窒素及び炭素原子であり、A、Bは置換基を有していてもよい窒素原子及び炭素原子を含む環状基を示し、A、Bは、共有結合によって結合している。〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は－O－、－S－、－CO－、－CO－O－、－O－CO－、－CH＝CH－、－C≡C－で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。〕ただしAとBの環構造に存在する窒素原子と硫黄原子の数の和は2以上である。）

【請求項 2】 前記一般式 (1) で示される金属配位化合物が、分子構造上実質的に分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が550nm以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 3】 前記一般式 (1) で示される金属配位化合物の配位子の双極子モーメントが7デバイ以下であり、発光極大波長が550nm以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発光素子。

【請求項 4】 前記双極子モーメントが4デバイ以下であることを特徴とす

る請求項 3 に記載の発光素子。

【請求項 5】 分子構造上実質的に分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が 5 5 0 n m 以上である金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【請求項 6】 配位子の双極子モーメントが 7 デバイ以下であり、発光極大波長が 5 5 0 n m 以上である金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【請求項 7】 前記双極子モーメントが 4 デバイ以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の発光素子。

【請求項 8】 前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する 2 つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の発光素子と該発光素子を駆動する部分を有することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは、金属配位化合物を発光材料としてもちいることで安定した効率の高い発光素子に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

有機 E L 素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図 1 (a) ・ (b) に示した [例えば M a c r o m o l . S y m p . 1 2 5 , 1 ～ 4 8 (1 9 9 7) 参照] 。

【 0 0 0 3 】

図 1 に示したように、一般に有機 E L 素子は透明基板 1 5 上に透明電極 1 4 と金属電極 1 1 の間に複数層の有機膜層から構成される。

【 0 0 0 4 】

図 1 (a) では、有機層が発光層 1 2 とホール輸送層 1 3 からなる。透明電極 1 4 としては、仕事関数大きな I T O などが用いられ、透明電極 1 4 からホール輸送層 1 3 への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極 1 1 としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、5 0 ~ 2 0 0 n m の膜厚が用いられる。

【 0 0 0 5 】

発光層 1 2 には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など（代表例は、化 2 に示す A 1 q 3）が用いられる。また、ホール輸送層 1 3 には、例えばトリフェニルジアミン誘導体（代表例は、化 2 に示す α -NPD）など電子供与性を有する材料が用いられる。

【 0 0 0 6 】

以上の構成した素子は整流性を示し、金属電極 1 1 を陰極に透明電極 1 4 を陽極になるように電界を印加すると、金属電極 1 1 から電子が発光層 1 2 に注入され、透明電極 1 5 からはホールが注入される。

【 0 0 0 7 】

注入されたホールと電子は発光層 1 2 内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層 1 3 は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層 1 2 / ホール輸送層 1 3 界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【 0 0 0 8 】

さらに、図 1 (b) では、図 1 (a) の金属電極 1 1 と発光層 1 2 の間に、電子輸送層 1 6 が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層 1 6 としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【 0 0 0 9 】

これまで、一般に有機 E L 素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を經由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を經由したりん光発

光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brienら、Applied Physics Letters Vol 74, No3 p 422 (1999))、文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldoら、Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4 (1999))である。

【0010】

これらの文献では、図1(c)に示す有機層が4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、化2に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

Alq3: アルミ-キノリノール錯体

α -NPD: N4, N4'-Dinaphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine

CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl

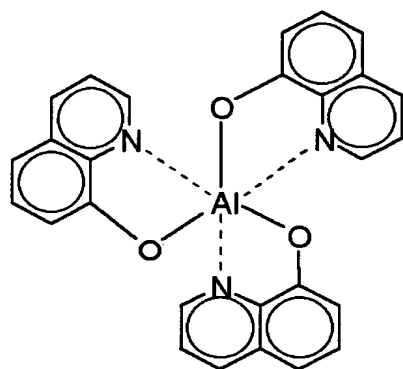
BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline

PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体

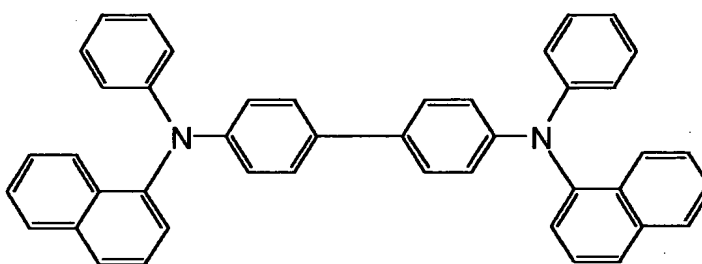
Ir(ppy)₃: イリジウム-フェニルピリジン錯体

【0011】

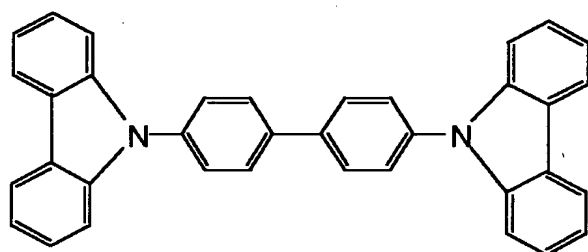
【化 2】



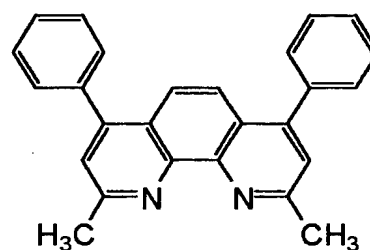
Alq3



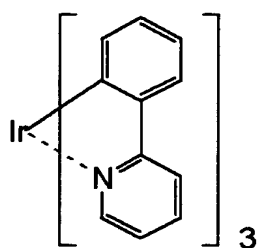
α -NPD



CBP



BCP



Ir(ppy)₃

【0012】

文献 1, 2とも高効率を得られたのは、ホール輸送層 13に α -NPD、電子輸送層 16にAlq3、励起子拡散防止層 17にBCP、発光層 12にCBPをホスト材料として、6%程度の濃度で、りん光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppy)₃を混入して構成したものである。

【0013】

りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待で

きるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しかし、3重項から発生する励起子からのりん光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

【0014】

他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報（有機EL素子及びその製造方法）、特開平11-256148号公報（発光材料およびこれを用いた有機EL素子）、特開平8-319482号公報（有機エレクトロルミネッセント素子）等がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

上記、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に通電状態の発光劣化が問題となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0016】

いずれにしても、りん光発光素子は、高発光効率が期待されるが一方で通電劣化が問題となる。

【0017】

そこで、本発明は、高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子を提供することを目的とする。

【0018】

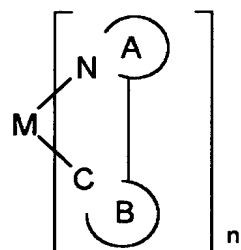
【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の発光素子は、下記一般式（1）で示される金属配位化合物を含

む有機化合物層を有することを特徴とする。

【0019】

【化3】



(1)

【0020】

{但し、MはIr、Rh、Pdであり、nは2、または3である。

NとCは、金属原子Mに結合した窒素及び炭素原子であり、A、Bは置換基を有していてもよい窒素原子及び炭素原子を含む環状基を示し、A、Bは、共有結合によって結合している。[該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は—O—、—S—、—CO—、—CO—O—、—O—CO—、—CH=CH—、—C≡C—で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。] ただしAとBの環構造に存在する窒素原子と硫黄原子の数の和は2以上である。}

【0021】

本発明の発光素子は、前記一般式（1）で示される金属配位化合物が、分子構造上実質的に分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が550nm以上であること、前記一般式（1）で示される金属配位化合物の配位子の双極子モーメントが7デバイ以下、より好ましくは4デバイ以下であり、発光極大波長が550nm以上であることが好ましい。

【0022】

また、本発明の他の発光素子は、分子構造上実質的に分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が550nm以上である金属配位化合物を含む有機化合物層

を有することを特徴とする。

【0023】

本発明のさらに他の発光素子は、配位子の双極子モーメントが7デバイ以下、好ましくは4デバイ以下であり、発光極大波長が550nm以上である金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする。

【0024】

上記発光素子は、前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0025】

更に、本発明の表示装置は、上記発光素子と該発光素子を駆動する部分を有することを特徴とする。

【0026】

【発明の実施の形態】

発光層が、キャリア輸送性のホスト材料とりん光発光性のゲストからなる場合、3重項励起子からのりん光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内での電子・ホール輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
5. ゲストの三重項励起子生成
6. ゲストの三重項励起子→基底状態時のりん光発光

【0027】

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【0028】

EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホストーホスト間、あるいはホ

ストーゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したものと想定される。

【0029】

この理由から、本発明者らは、発光中心材料を前記一般式(1)で示される金属配位化合物にすることの効果をしらべ、高効率発光で、さらに、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さいことを見出した。

【0030】

本発明に用いた金属配位化合物は、りん光性発光をするものであり、最低励起状態が、3重項状態のMLCT* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態であると考えられる。これらの状態から基底状態に遷移するときりん光発光が生じる。

【0031】

本発明の発光材料のりん光収率は、0.15から0.9と高い値が得られ、りん光寿命は1~30 μ secと短寿命であった。りん光寿命が短いことは、EL素子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下すると言う問題があった。本発明の材料は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつEL素子の発光材料に適した材料である。また、短りん光寿命が実現できるため、3重項にとどまる時間が短いために、エネルギーの高い状態にある時間が小さいので素子劣化が小さく耐久性能が高いことが想定される。

【0032】

実際に、通電試験においても、本発明の発光材料を用いると高い安定性をしめした。

【0033】

また、本発明の配位子には、2つの環内に窒素原子・硫黄原子が合わせて複数個含まれるため、エネルギーギャップの低下、すなわち、長波長発光が可能になる。これは、便宜的にMetalの電子軌道のHOMO/LUMOと配位子の電

子軌道のHOMO/LUMOを別に考えられるとした場合、配位子のHOMO/LUMOのエネルギーが窒素原子・硫黄原子によって低下するため、金属のHOMOと配位子のLUMO間のエネルギーギャップが減少し、最低励起状態であるMLCT状態からの発光が長波長化できる、と理解できる。従って、本発明の金属化合物は、高効率で、長波長（橙から赤）の発光に適した発光材料である。

【0034】

さらに、前記したような配位子に置換基を付加した場合には、素子にした場合に、分子間相互作用が制御され、励起状態分子の熱失活の低減や、膜均一性の向上、電気特性の向上、素子安定性の向上が図れる。

【0035】

また、本発明の発光材料は、窒素や硫黄原子が配位子に複数ふくまれるため、電子雲が、配位子から大きく張り出し、これらの原子を介して他分子との相互作用が促進されエネルギー転移の効率が向上すると考えられる。従って、これまでに、長波長（橙から赤）で高収率・高安定性の高い発光材料はなかったが、本発明の発光材料で実現することができる。

【0036】

また、本発明の配位化合物は、同じ配位子が複数配位した配位化合物である。例えば実施例17などに示した合成の反応初期化合物イリジウム（III）アセチルアセトネート中のアセチルアセトネート配位子が未反応で錯体中に残留して、反応生成物として異なる配位子が配位した化合物が得られる場合がある。この化合物の場合、化合物の熱安定性が悪く、抵抗加熱によって昇華させ真空蒸着でEL素子を作成する場合に、その化合物が熱分解する可能性がある。実際、アセチルアセトネート配位子を含む配位化合物は、熱分解開始温度が低温になる。さらに、熱安定性が低いため、この化合物を用いた素子の寿命が短くなる。また、素子にした場合、異なる配位子が素子中に存在するため、電子準位が異なり、電子輸送に悪影響を与えると考えられる。

【0037】

また、りん光発光材料の場合、発光特性が、その分子環境に強く依存する。蛍光発光素子の場合、発光材料の基本的性質はフォトルミネッセンスで検討される

が、りん光発光の場合は周囲にあるホスト分子の極性の強さ、温度、固体／液体に依存するので、フォトルミネッセンスの結果が、EL素子の発光特性を反映しない場合が多い。フォトルミネッセンスの結果から一部の特性を除いてEL特性を見積もることは一般にできない。

【 0 0 3 8 】

一方、本発明の発光材料で代表される種々のりん光発光性の金属配位化合物について検討した結果、金属配位化合物の配位子が分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が550nm以上である場合に高効率の発光が達成されることを見出した。

【 0 0 3 9 】

分子内回転とは分子内の単結合を軸としてその両側の原子団が相対的に回転することである。配位子の分子内回転について一般式(1)を用いて説明する。窒素原子を含む環状基Aと炭素原子を含む環状基Bは共有結合しており、配位子単独ではこの結合を軸として分子内回転が存在する。しかし、金属配位化合物においては環状基Aの窒素原子及び環状基Bの炭素原子が金属原子Mと結合しており、この様な分子内回転はなくなる。したがって、ここで述べている配位子の分子内回転とは環状基Aとそこに存在する置換基の間の単結合や環状基Bとそこに存在する置換基の間の単結合を軸とした分子内回転を意味する。この配位子の分子内回転をなくすることにより金属配位化合物が発光する際にこの回転に起因する分子内での失活経路が減少し、高効率の発光が達成されたものと考えている。

また一方、種々のりん光発光性の金属配位化合物の配位子について半経験的分子軌道計算AM1を用いて双極子モーメントを計算して発光効率との関係を調べた結果、双極子モーメントが7デバイ以下、より好ましくは4デバイ以下で、発光極大波長が550nm以上である場合に高効率の発光が達成されることを見出した。

【 0 0 4 0 】

これについては、配位子の電荷の偏りを抑えることにより金属配位化合物間の相互作用やゲストーホスト間の相互作用などの分子間相互作用が抑制され、分子間での失活経路が減少して高効率の発光が達成されたものと考えている。また、

配位子の双極子モーメントの大小は、最低励起状態を決める要因であり、その状態によって発光収率が左右される。最低励起状態には、MLCT (metal-ligand-charge-transfer) 状態と $\pi\pi^*$ 状態がある。MLCTは相対的に、りん光発光収率が高い場合が多い。これは、発光の際に、重原子であるメタルが直接関与するため、スピン軌道相互作用が有効に働いて、りん光収率が高くなるためと考えられる。配位子の双極子モーメントが大きくなると、配位子内の電荷分布の大きい部位から小さい部位への励起が有利になる。すなわち $\pi\pi^*$ 励起状態が安定化され、前記したようにりん光発光収率向上には、不利になる。

【 0 0 4 1 】

さらに、以下の実施例に示すように、通電耐久試験において、本発明の化合物は、安定性においても優れた性能を有することが明らかとなった。

【 0 0 4 2 】

本発明の発光素子は、図1に示す様に、金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量のフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザビームプリンタのレーザ光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

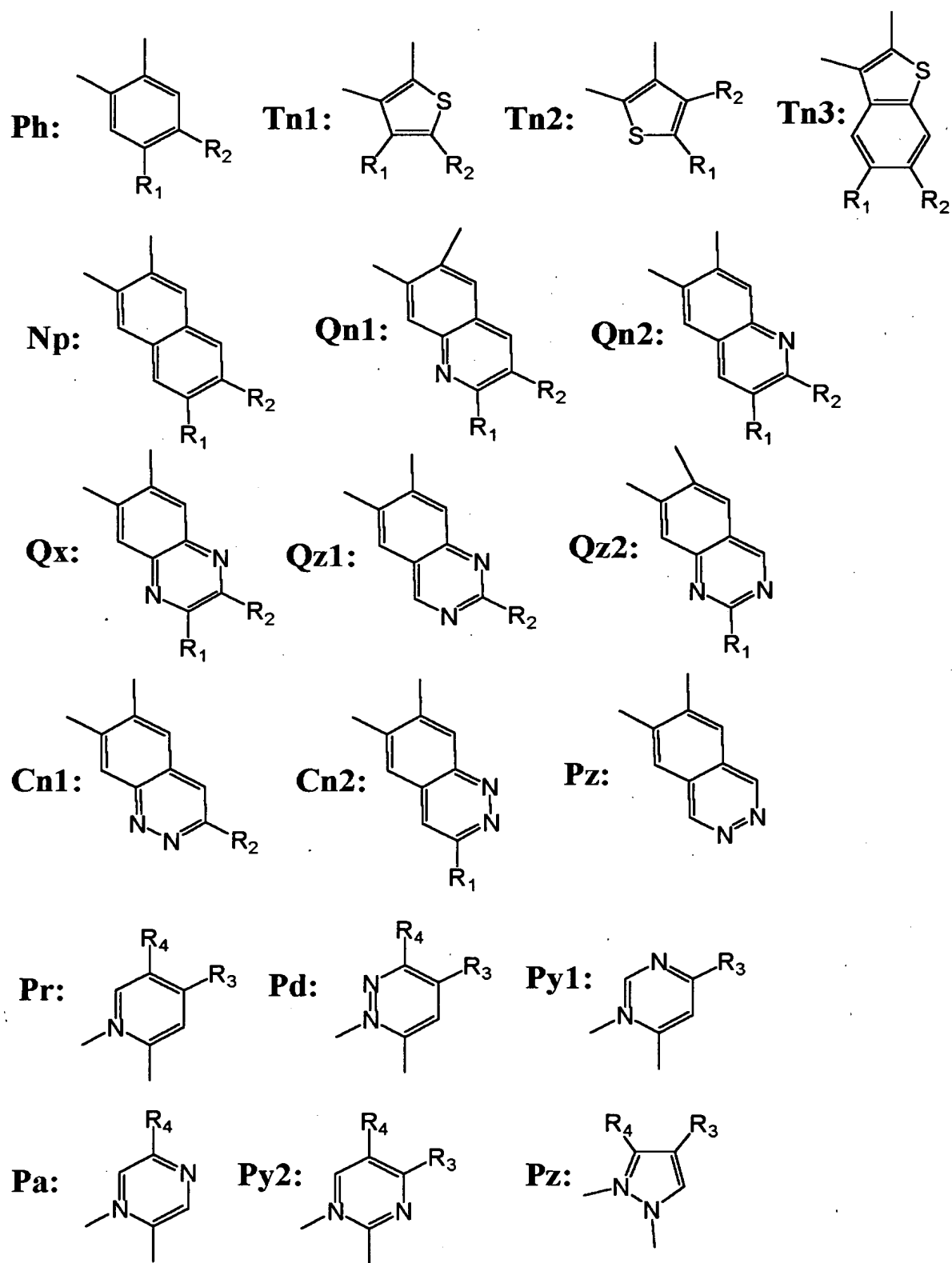
【 0 0 4 4 】

以下本発明に用いられる金属配位化合物の具体的な構造式を表1から表9に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるも

のではない。表 1 ～ 表 9 に使用している P h ～ P z は化 4 に示した構造を表している。


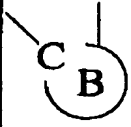
【 0 0 4 5 】

【化4】




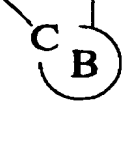
【0046】

【表1】

| No | M | n |  |  | R1 | R2 | R3 | R4 |
|----|----|---|---|---|----|----|----|----|
| 1 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | H |
| 2 | Ir | 3 | Pr | Tn2 | H | H | H | H |
| 3 | Ir | 3 | Pr | Tn3 | H | H | H | H |
| 4 | Ir | 3 | Pr | Qn1 | H | H | H | H |
| 5 | Ir | 3 | Pr | Qn2 | H | H | H | H |
| 6 | Ir | 3 | Pr | Qx | H | H | H | H |
| 7 | Ir | 3 | Pr | Qz1 | — | H | H | H |
| 8 | Ir | 3 | Pr | Qz2 | H | — | H | H |
| 9 | Ir | 3 | Pr | Cn1 | — | H | H | H |
| 10 | Ir | 3 | Pr | Cn2 | H | — | H | H |
| 11 | Ir | 3 | Pr | Pz | — | — | H | H |
| 12 | Ir | 3 | Pd | Ph | H | H | H | H |
| 13 | Ir | 3 | Pd | Tn1 | H | H | H | H |
| 14 | Ir | 3 | Pd | Tn2 | H | H | H | H |
| 15 | Ir | 3 | Pd | Tn3 | H | H | H | H |
| 16 | Ir | 3 | Pd | Np | H | H | H | H |
| 17 | Ir | 3 | Pd | Qn1 | H | H | H | H |
| 18 | Ir | 3 | Pd | Qn2 | H | H | H | H |
| 19 | Ir | 3 | Pd | Qx | H | H | H | H |
| 20 | Ir | 3 | Pd | Qz1 | — | H | H | H |
| 21 | Ir | 3 | Pd | Qz2 | H | — | H | H |
| 22 | Ir | 3 | Pd | Cn1 | — | H | H | H |
| 23 | Ir | 3 | Pd | Cn2 | H | — | H | H |
| 24 | Ir | 3 | Pd | Pz | — | — | H | H |
| 25 | Ir | 3 | Py1 | Ph | H | H | H | — |


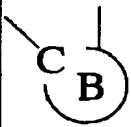
【0047】

【表2】

| No | M | n |  |  | R1 | R2 | R3 | R4 |
|----|----|---|---|---|----|----|----|----|
| 26 | Ir | 3 | Py1 | Tn1 | H | H | H | — |
| 27 | Ir | 3 | Py1 | Tn2 | H | H | H | — |
| 28 | Ir | 3 | Py1 | Tn3 | H | H | H | — |
| 29 | Ir | 3 | Py1 | Np | H | H | H | — |
| 30 | Ir | 3 | Py1 | Qn1 | H | H | H | — |
| 31 | Ir | 3 | Py1 | Qn2 | H | H | H | — |
| 32 | Ir | 3 | Pa | Ph | H | H | — | H |
| 33 | Ir | 3 | Pa | Tn1 | H | H | — | H |
| 34 | Ir | 3 | Pa | Tn2 | H | H | — | H |
| 35 | Ir | 3 | Pa | Np | H | H | — | H |
| 36 | Ir | 3 | Pa | Qn1 | H | H | — | H |
| 37 | Ir | 3 | Pa | Qn2 | H | H | — | H |
| 38 | Ir | 3 | Py2 | Ph | H | H | H | H |
| 39 | Ir | 3 | Py2 | Tn1 | H | H | H | H |
| 40 | Ir | 3 | Py2 | Tn2 | H | H | H | H |
| 41 | Ir | 3 | Py2 | Tn3 | H | H | H | H |
| 42 | Ir | 3 | Py2 | Np | H | H | H | H |
| 43 | Ir | 3 | Py2 | Qn1 | H | H | H | H |
| 44 | Ir | 3 | Py2 | Qn2 | H | H | H | H |
| 45 | Ir | 3 | Pz | Ph | H | H | H | H |
| 46 | Ir | 3 | Pz | Tn1 | H | H | H | H |
| 47 | Ir | 3 | Pz | Tn2 | H | H | H | H |
| 48 | Ir | 3 | Pz | Np | H | H | H | H |
| 49 | Ir | 3 | Pz | Qn1 | H | H | H | H |
| 50 | Ir | 3 | Pz | Qn2 | H | H | H | H |


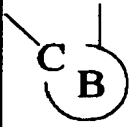
【0048】

【表3】

| No | M | n |  |  | R1 | R2 | R3 | R4 |
|----|----|---|---|---|----|----|----|----|
| 51 | Rh | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | H |
| 52 | Rh | 3 | Pr | Tn2 | H | H | H | H |
| 53 | Rh | 3 | Pr | Tn3 | H | H | H | H |
| 54 | Rh | 3 | Pr | Qn1 | H | H | H | H |
| 55 | Rh | 3 | Pr | Qn2 | H | H | H | H |
| 56 | Rh | 3 | Pr | Qx | H | H | H | H |
| 57 | Rh | 3 | Pr | Qz1 | — | H | H | H |
| 58 | Rh | 3 | Pr | Qz2 | H | — | H | H |
| 59 | Rh | 3 | Pr | Cn1 | — | H | H | H |
| 60 | Rh | 3 | Pr | Cn2 | H | — | H | H |
| 61 | Rh | 3 | Pr | Pz | — | — | H | H |
| 62 | Rh | 3 | Pd | Ph | H | H | H | H |
| 63 | Rh | 3 | Pd | Tn1 | H | H | H | H |
| 64 | Rh | 3 | Pd | Tn2 | H | H | H | H |
| 65 | Rh | 3 | Pd | Tn3 | H | H | H | H |
| 66 | Rh | 3 | Pd | Np | H | H | H | H |
| 67 | Rh | 3 | Pd | Qn1 | H | H | H | H |
| 68 | Rh | 3 | Pd | Qn2 | H | H | H | H |
| 69 | Rh | 3 | Pd | Qx | H | H | H | H |
| 70 | Rh | 3 | Pd | Qz1 | H | H | H | H |
| 71 | Rh | 3 | Pd | Qz2 | H | H | H | H |
| 72 | Rh | 3 | Pd | Cn1 | H | H | H | H |
| 73 | Rh | 3 | Pd | Cn2 | H | H | H | H |
| 74 | Rh | 3 | Pd | Pz | H | H | H | H |
| 75 | Rh | 3 | Py1 | Ph | H | H | H | — |


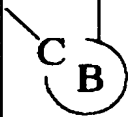
【0049】

【表4】

| No | M | n |  |  | R1 | R2 | R3 | R4 |
|-----|----|---|---|---|----|----|----|----|
| 76 | Rh | 3 | Py1 | Tn1 | H | H | H | — |
| 77 | Rh | 3 | Py1 | Tn2 | H | H | H | — |
| 78 | Rh | 3 | Py1 | Tn3 | H | H | H | — |
| 79 | Rh | 3 | Py1 | Np | H | H | H | — |
| 80 | Rh | 3 | Py1 | Qn1 | H | H | H | — |
| 81 | Rh | 3 | Py1 | Qn2 | H | H | H | — |
| 82 | Rh | 3 | Pa | Ph | H | H | — | H |
| 83 | Rh | 3 | Pa | Tn1 | H | H | — | H |
| 84 | Rh | 3 | Pa | Tn2 | H | H | — | H |
| 85 | Rh | 3 | Pa | Np | H | H | — | H |
| 86 | Rh | 3 | Pa | Qn1 | H | H | — | H |
| 87 | Rh | 3 | Pa | Qn2 | H | H | — | H |
| 88 | Rh | 3 | Py2 | Ph | H | H | H | H |
| 89 | Rh | 3 | Py2 | Tn1 | H | H | H | H |
| 90 | Rh | 3 | Py2 | Tn2 | H | H | H | H |
| 91 | Rh | 3 | Py2 | Tn3 | H | H | H | H |
| 92 | Rh | 3 | Py2 | Np | H | H | H | H |
| 93 | Rh | 3 | Py2 | Qn1 | H | H | H | H |
| 94 | Rh | 3 | Py2 | Qn2 | H | H | H | H |
| 95 | Rh | 3 | Pz | Ph | H | H | H | H |
| 96 | Rh | 3 | Pz | Tn1 | H | H | H | H |
| 97 | Rh | 3 | Pz | Tn2 | H | H | H | H |
| 98 | Rh | 3 | Pz | Np | H | H | H | H |
| 99 | Rh | 3 | Pz | Qn1 | H | H | H | H |
| 100 | Rh | 3 | Pz | Qn2 | H | H | H | H |


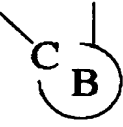
【0050】

【表5】

| No | M | n |  |  | R1 | R2 | R3 | R4 |
|-----|----|---|---|---|----|----|----|----|
| 101 | Pd | 2 | Pr | Tn1 | H | H | H | H |
| 102 | Pd | 2 | Pr | Tn2 | H | H | H | H |
| 103 | Pd | 2 | Pr | Tn3 | H | H | H | H |
| 104 | Pd | 2 | Pr | Qn1 | H | H | H | H |
| 105 | Pd | 2 | Pr | Qn2 | H | H | H | H |
| 106 | Pd | 2 | Pr | Qx | H | H | H | H |
| 107 | Pd | 2 | Pr | Qz1 | — | H | H | H |
| 108 | Pd | 2 | Pr | Qz2 | H | — | H | H |
| 109 | Pd | 2 | Pr | Cn1 | — | H | H | H |
| 110 | Pd | 2 | Pr | Cn2 | H | — | H | H |
| 111 | Pd | 2 | Pr | Pz | — | — | H | H |
| 112 | Pd | 2 | Pd | Ph | H | H | H | H |
| 113 | Pd | 2 | Pd | Tn1 | H | H | H | H |
| 114 | Pd | 2 | Pd | Tn2 | H | H | H | H |
| 115 | Pd | 2 | Pd | Tn3 | H | H | H | H |
| 116 | Pd | 2 | Pd | Np | H | H | H | H |
| 117 | Pd | 2 | Pd | Qn1 | H | H | H | H |
| 118 | Pd | 2 | Pd | Qn2 | H | H | H | H |
| 119 | Pd | 2 | Pd | Qx | H | H | H | H |
| 120 | Pd | 2 | Pd | Qz1 | — | H | H | H |
| 121 | Pd | 2 | Pd | Qz2 | H | — | H | H |
| 122 | Pd | 2 | Pd | Cn1 | — | H | H | H |
| 123 | Pd | 2 | Pd | Cn2 | H | — | H | H |
| 124 | Pd | 2 | Pd | Pz | — | — | H | H |
| 125 | Pd | 2 | Py1 | Ph | H | H | H | — |


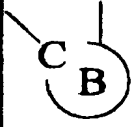
【0051】

【表6】

| No | M | n |  |  | R1 | R2 | R3 | R4 |
|-----|----|---|---|---|----|----|----|----|
| 126 | Pd | 2 | Py1 | Tn1 | H | H | H | — |
| 127 | Pd | 2 | Py1 | Tn2 | H | H | H | — |
| 128 | Pd | 2 | Py1 | Tn3 | H | H | H | — |
| 129 | Pd | 2 | Py1 | Np | H | H | H | — |
| 130 | Pd | 2 | Py1 | Qn1 | H | H | H | — |
| 131 | Pd | 2 | Py1 | Qn2 | H | H | H | — |
| 132 | Pd | 2 | Pa | Ph | H | H | — | H |
| 133 | Pd | 2 | Pa | Tn1 | H | H | — | H |
| 134 | Pd | 2 | Pa | Tn2 | H | H | — | H |
| 135 | Pd | 2 | Pa | Np | H | H | — | H |
| 136 | Pd | 2 | Pa | Qn1 | H | H | — | H |
| 137 | Pd | 2 | Pa | Qn2 | H | H | — | H |
| 138 | Pd | 2 | Py2 | Ph | H | H | H | H |
| 139 | Pd | 2 | Py2 | Tn1 | H | H | H | H |
| 140 | Pd | 2 | Py2 | Tn2 | H | H | H | H |
| 141 | Pd | 2 | Py2 | Tn3 | H | H | H | H |
| 142 | Pd | 2 | Py2 | Np | H | H | H | H |
| 143 | Pd | 2 | Py2 | Qn1 | H | H | H | H |
| 144 | Pd | 2 | Py2 | Qn2 | H | H | H | H |
| 145 | Pd | 2 | Pz | Ph | H | H | H | H |
| 146 | Pd | 2 | Pz | Tn1 | H | H | H | H |
| 147 | Pd | 2 | Pz | Tn2 | H | H | H | H |
| 148 | Pd | 2 | Pz | Np | H | H | H | H |
| 149 | Pd | 2 | Pz | Qn1 | H | H | H | H |
| 150 | Pd | 2 | Pz | Qn2 | H | H | H | H |

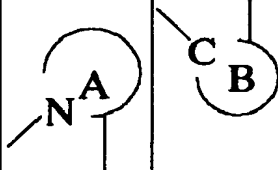
【0052】

【表 7】

| No | M | n |  |  | R1 | R2 | R3 | R4 |
|-----|----|---|---|---|----|--|-------------------------|---------------------------|
| 151 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | H | H |
| 152 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | SC_2H_5 | H | H |
| 153 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | OCH_3 | H | H |
| 154 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | F |
| 155 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | F | F |
| 156 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | C_5H_{11} |
| 157 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | OCH_3 |
| 158 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | OC_2H_5 | H |
| 159 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | OCF_3 |
| 160 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | SC_2H_5 |
| 161 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | COC_2H_5 |
| 162 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | COOC_2H_5 |
| 163 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | OCOC_2H_5 |
| 164 | Ir | 3 | Py1 | Np | H | F | H | — |
| 165 | Ir | 3 | Pa | Np | H | OCH_3 | — | H |
| 166 | Ir | 3 | Pz | Ph | H | H | H | CH_3 |
| 167 | Ir | 3 | Pd | Ph | H | NO_2 | H | H |
| 168 | Ir | 3 | Py1 | Ph | H | NO_2 | H | — |
| 169 | Ir | 3 | Pa | Ph | H | NO_2 | — | H |
| 170 | Ir | 3 | Py2 | Ph | H | F | H | H |
| 171 | Ir | 3 | Pz | Ph | H | F | H | H |
| 172 | Ir | 3 | Pz | Ph | H | $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$ CH_2CH_3 | H | H |
| 173 | Ir | 3 | Pz | Ph | H | $\text{CH}_2\text{C}\equiv$ CCH_2CH_3 | H | H |
| 174 | Rh | 3 | Pr | Tn1 | H | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | H | H |
| 175 | Rh | 3 | Pr | Tn1 | H | OCH_3 | H | H |

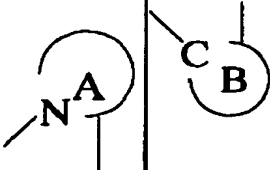
【0053】

【表8】

| No | M | n |  | R1 | R2 | R3 | R4 | |
|-----|----|---|---|-----|----|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 176 | Rh | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | F |
| 177 | Rh | 3 | Pr | Tn1 | H | H | F | F |
| 178 | Rh | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | C ₅ H ₁₁ |
| 179 | Rh | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | OCH ₃ |
| 180 | Rh | 3 | Pr | Tn1 | H | H | OC ₄ H ₉ | H |
| 181 | Rh | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | OCF ₃ |
| 182 | Rh | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | SC ₂ H ₅ |
| 183 | Rh | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | COC ₂ H ₅ |
| 184 | Rh | 3 | Py1 | Np | H | F | H | — |
| 185 | Rh | 3 | Pa | Np | H | OCH ₃ | — | H |
| 186 | Rh | 3 | Pz | Ph | H | H | H | CH ₃ |
| 187 | Rh | 3 | Pz | Tn1 | H | F | H | H |
| 188 | Pd | 2 | Pr | Tn1 | H | Si(CH ₃) ₃ | H | H |
| 189 | Pd | 2 | Pr | Tn1 | H | OCH ₃ | H | H |
| 190 | Pd | 2 | Pr | Tn1 | H | H | H | F |
| 191 | Pd | 2 | Pr | Tn1 | H | H | F | F |
| 192 | Pd | 2 | Pr | Tn1 | H | H | H | C ₅ H ₁₁ |
| 193 | Pd | 2 | Pr | Tn1 | H | H | H | OCH ₃ |
| 194 | Pd | 2 | Pr | Tn1 | H | H | OC ₄ H ₉ | H |
| 195 | Pd | 2 | Pr | Tn1 | H | H | H | OCF ₃ |
| 196 | Pd | 2 | Pr | Tn1 | H | H | H | SC ₂ H ₅ |
| 197 | Pd | 2 | Pr | Tn1 | H | H | H | COC ₂ H ₅ |
| 198 | Pd | 2 | Py1 | Np | H | F | H | — |
| 199 | Pd | 2 | Pa | Np | H | OCH ₃ | — | H |
| 200 | Pd | 2 | Pz | Ph | H | H | H | CH ₃ |
| 201 | Pd | 2 | Pz | Tn1 | H | F | H | H |

【0054】

【表 9】

| No | M | n |  | R1 | R2 | R3 | R4 | |
|-----|----|---|---|-----|----|-----------------|-----------------|-----------------|
| 202 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | H | CF ₃ |
| 203 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | CH ₃ | H | H |
| 204 | Ir | 3 | Pr | Tn1 | H | H | CF ₃ | H |
| 205 | Ir | 3 | Pr | Tn3 | H | H | H | CF ₃ |

【0055】

【実施例】

(実施例 1～10、比較例 1)

本発明に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

【0056】

素子構成として、図 1 (b) に示す有機層が 3 層の素子を使用した。ガラス基板 (透明基板 15) 上に 100 nm の ITO (透明電極 14) をパターンニングして、対向する電極面積が 3 mm² になるようにした。その ITO 基板上に、以下の有機層と電極層を 10⁻⁴ Pa の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層 1 (ホール輸送層 13) (40 nm) : α -NPD

有機層 2 (発光層 12) (30 nm) : CBP : 所定の配位化合物 (重量比 5 重量%)

有機層 3 (電子輸送層 16) (30 nm) : Alq3

金属電極層 1 (15 nm) : AlLi 合金 (Li 含有量 1.8 重量%)

金属電極層 2 (100 nm) : Al

【0057】

ITO 側を陽極に Al 側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるように電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は 70 mA/cm² とした。その時に得られたそれぞれの素子の輝度の範囲は 8

0 ~ 2 4 0 c d / m²であった。

【 0 0 5 8 】

素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を除くため真空チャンバーから取り出し後、乾燥窒素フロー中で上記測定を行った。

【 0 0 5 9 】

各化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果を表 1 0 に示す。比較例として化 2 に示した I r (p p y)₃を発光材料として用いた素子の実験を行った。本発明の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が小さくなり、本発明の材料の安定性に由来した耐久性の高い素子が可能になる。

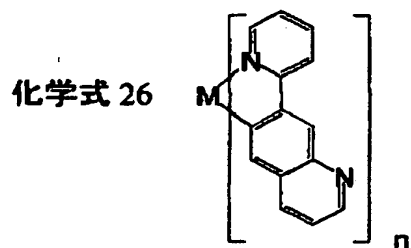
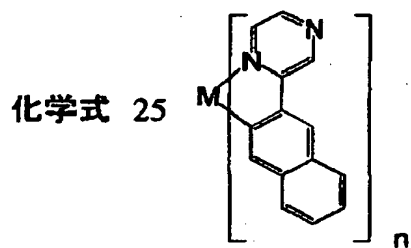
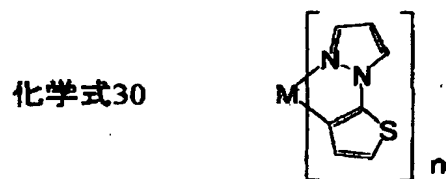
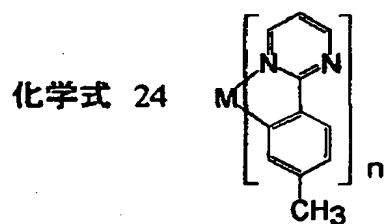
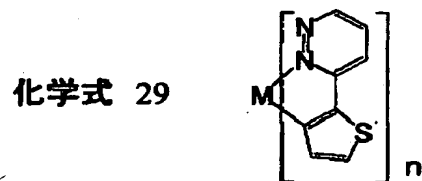
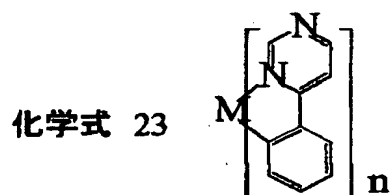
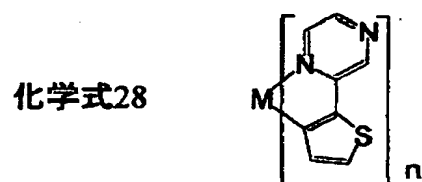
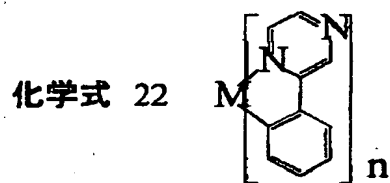
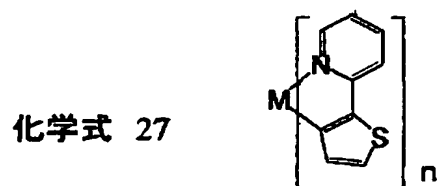
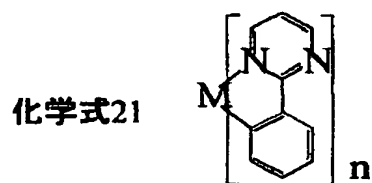
【 0 0 6 0 】

【表 1 0】

| 実施例・比較例 番号 | 発光材料 | | | 輝度半減時間 (時間) |
|---------------|-------------------------------|-------------|---|----------------|
| | 化学式番号 (化 5) | M (金属原子) | n | |
| 実施例 1 | 21 | Ir | 3 | 550 |
| 実施例 2 | 22 | Ir | 3 | 900 |
| 実施例 3 | 23 | Ir | 3 | 600 |
| 実施例 4 | 24 | Ir | 3 | 650 |
| 実施例 5 | 25 | Ir | 3 | 950 |
| 実施例 6 | 26 | Ir | 3 | 800 |
| 実施例 7 | 27 | Ir | 3 | 850 |
| 実施例 8 | 28 | Ir | 3 | 600 |
| 実施例 9 | 29 | Ir | 3 | 750 |
| 実施例 10 | 30 | Ir | 3 | 900 |
| 比較例 1 | 化 2 に示した Ir(ppy) ₃ | | | 350 |

【 0 0 6 1 】

【化 5】



【0062】

(実施例 11～16、比較例 2)

本実施例では、素子構成として、図 1 (c) に示す有機層が 4 層の素子を使用した。ガラス基板 (透明基板 1 5) 上に 1 0 0 n m の I T O (透明電極 1 4) をパターニングして、対向する電極面積が 3 mm^2 になるようにした。その I T O 基板上に、以下の有機層と電極層を $1 0^{-4} \text{ Pa}$ の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層 1 (ホール輸送層 1 3) (4 0 n m) : α -N P D

有機層 2 (発光層 1 2) (3 0 n m) : C B P : 所定の配位化合物 (重量比 7 重量%)

有機層 3 (励起子拡散防止層 1 7) (1 0 n m) B C P

有機層 4 (電子輸送層 1 6) (3 0 n m) : A l q 3

金属電極層 1 (1 5 n m) : A l L i 合金 (L i 含有量 1 . 8 重量%)

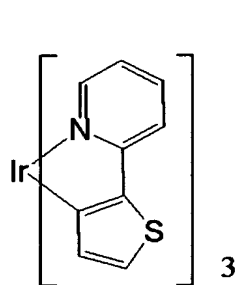
金属電極層 2 (1 0 0 n m) : A l

【0 0 6 3】

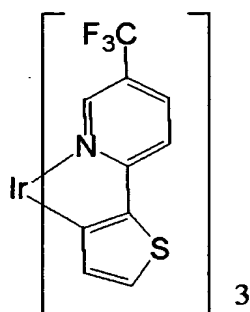
配位化合物としては、以下の化学式 4 1 ~ 4 6 で示す化合物を用いた。

【0 0 6 4】

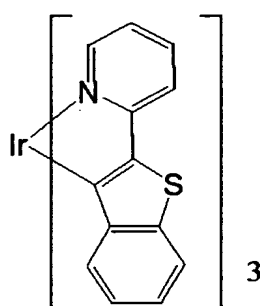
【化 6】



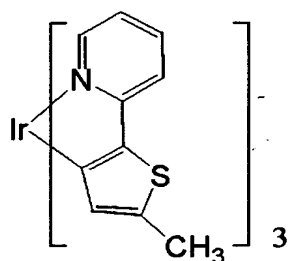
化学式41



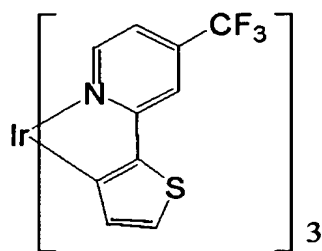
化学式42



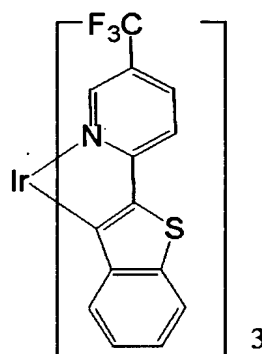
化学式43



化学式44



化学式45



化学式46

【0065】

表11に示すEL素子の特性は、電流電圧特性をヒューレッドパカード社製・微小電流計4140Bで測定し、発光スペクトルと発光輝度は、トプコン社製SR1とBM7でそれぞれ測定した。本実施例の各配位化合物に対応する素子はそれぞれ良好な整流性を示した。

【0066】

比較例であるIr(ppy)₃が510nmの発光スペクトルの極大値（発光最大波長）を有しているが、本実施例に用いた配位化合物を用いたEL素子は、Ir(ppy)₃より40～110nm程度長波長化していることがわかる。また、エネルギー変換効率や発光効率に関しては、Ir(ppy)₃より本実施例の方が小さい値が得られているが、これは比視感度が長波長化するに従い小さく

なるためであり、本実施例の配位化合物の発光特性が本質的に劣っているためではないと考えられる。

【0067】

輝度半減時間に関しては、実施例1～10と同様の方法で実験を行った。本実施例の配位化合物の方がIr(ppy)₃より長時間化していることがわかる。

【0068】

【表11】

| | 配位化合物 | EL素子特性 | | | | |
|-------|----------------------|----------------|---------------------|----------------|-------------------------------------|----------------|
| | | 発光最大波長 (nm) | エネルギー変換効率 (lm/W) | 発光効率 (cd/A) | 電流密度 (mA/cm ² at 12V) | 輝度半減時間 (時間) |
| 比較例2 | Ir(ppy) ₃ | 510 | 6.0 | 19.0 | 20 | 150 |
| 実施例11 | 化学式41 | 552 | 0.9 | 6.3 | 100 | 300 |
| 実施例12 | 化学式42 | 565 | 1.0 | 4.0 | 215 | 350 |
| 実施例13 | 化学式43 | 600 | 2.9 | 3.1 | 125 | 250 |
| 実施例14 | 化学式44 | 560 | 1.2 | 5.7 | 30 | 300 |
| 実施例15 | 化学式45 | 575 | 1.4 | 5.5 | 110 | 320 |
| 実施例16 | 化学式46 | 620 | 0.5 | 0.6 | 260 | 300 |

【0069】

また配位子の分子内回転に着目すると、分子内回転する部分を持たない化学式41の化合物は分子内回転する部分を持つ化学式42、44、45の化合物に比べて発光効率が大きい。同様に化学式43の化合物は化学式46の化合物に比べて発光効率が大きい。この結果から、金属配位化合物の配位子が分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が550nm以上である場合に高効率の発光が達成されることが明らかとなった。

【0070】

以下、実施例17～22で実施例11～16で用いた配位化合物の合成法を示す。

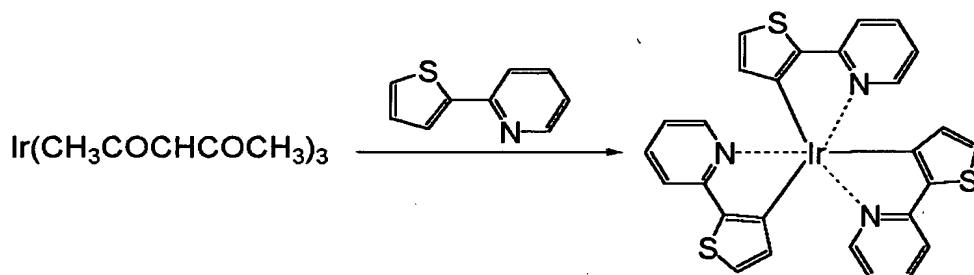
【0071】

(実施例17)

200 ml の4つ口フラスコにグリセロール100 ml を入れ、窒素バブリングしながら130～140℃で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、ランカスター社製の2-(2-チエニル)ピリジン1.94 g (12.0 mmol), イリジウム(III)アセチルアセトネート1.00 g (2.0 mmol) を入れ、窒素気流下で8時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸600 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で4時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス[2-(2-チエニル)ピリジン]の赤色粉末0.38 g (収率28.2%)を得た。

【0072】

【化7】



【0073】

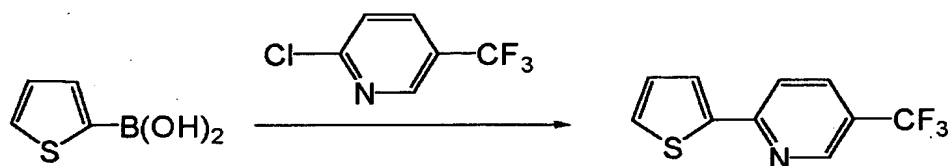
(実施例18)

1 L の3つ口フラスコに2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン33.70 g (185.8 mmol), チオフェン-2-ボロン酸23.77 g (185.8 mmol), トルエン200 ml, エタノール100 ml および2M-炭酸ナトリウム水溶液200 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)6.66 g (5.76 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で5時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:2/1)で精製し、エタノールで再結晶した。得られた淡黄色結晶をアルミナカラムクロマト(溶離液:トルエン)で精製し、エタノールで再結晶して2-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)チオフェン20

。 3 g (収率 47.6%) を得た。

【0074】

【化 8】

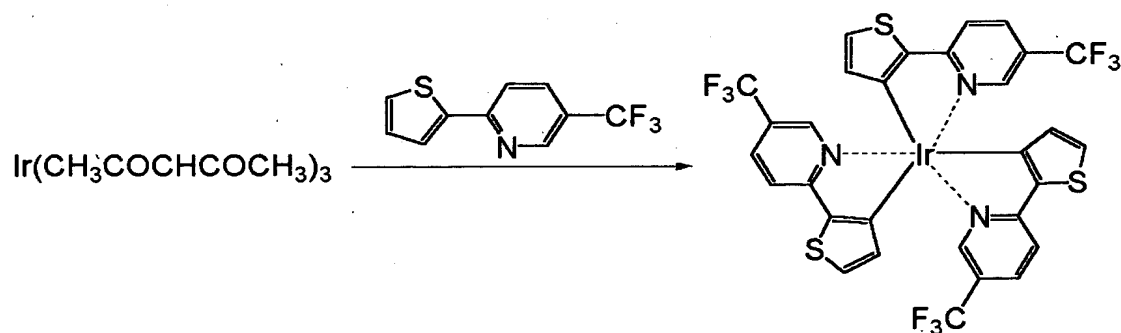


【0075】

200 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 100 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ まで放冷し、2-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)チオフェン 2.74 g (12.0 mmol), イリジウム(III)アセチルアセトネート 1.00 g (2.0 mmol) を入れ、窒素気流下で 8 時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して 1N-塩酸 600 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃ で 4 時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス[2-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)チオフェン]の赤色粉末 0.35 g (収率 20.0%) を得た。

【0076】

【化 9】



【0077】

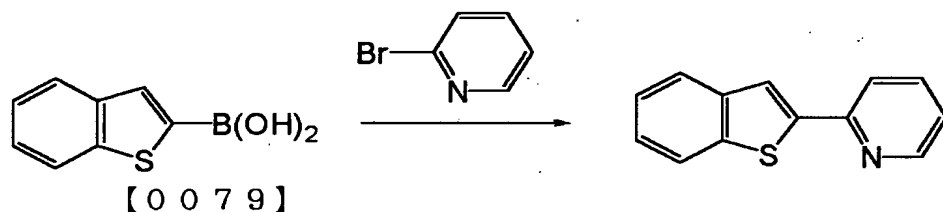
(実施例 19)

1 L の 3 つ口フラスコに 2-ブロモピリジン 26.6 g (168.5 mmol), ベンゾ[b]チオフェン-2-ボロン酸 30.0 g (168.5 mmol)

e), トルエン 170 ml, エタノール 85 ml および 2M-炭酸ナトリウム水溶液 170 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン) パラジウム(0) 6.18 g (5.35 mmole) を加えた。その後、窒素気流下で 5 時間 30 分還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液: トルエン/ヘキサン: 5/1) で精製し、得られた無色結晶をアルミナカラムクロマト(溶離液: トルエン) で精製し、エタノールで再結晶して 2-(ピリジン-2-イル) ベンゾ[b]チオフェン 12.6 g (収率 35.4%) を得た。

【0078】

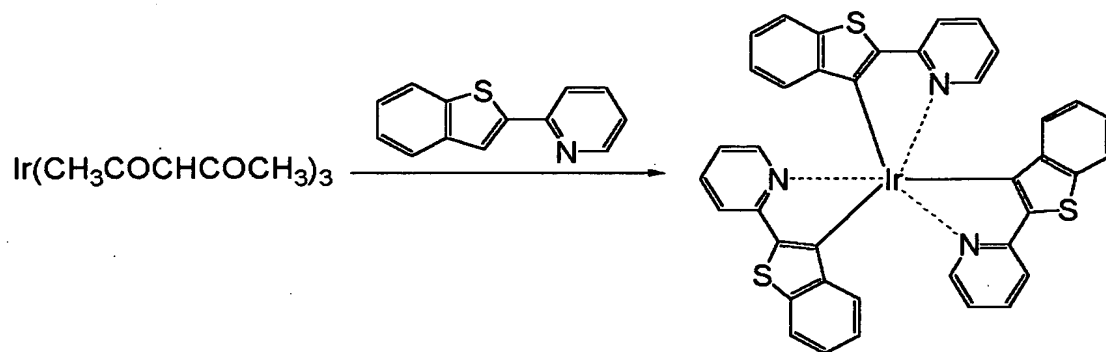
【化10】



200 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 100 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ まで放冷し、2-(ピリジン-2-イル) ベンゾ[b]チオフェン 2.52 g (12.0 mmole), イリジウム(III) アセチルアセトネート 1.00 g (2.0 mmole) を入れ、窒素気流下で 8 時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して 1N-塩酸 600 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、アセトンに溶かして不溶物を濾去した。アセトンを減圧乾固し、残渣をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III) トリス{2-(ピリジン-2-イル) ベンゾ[b]チオフェン} の赤色粉末 0.38 g (収率 23.1%) を得た。

【0080】

【化 1 1】



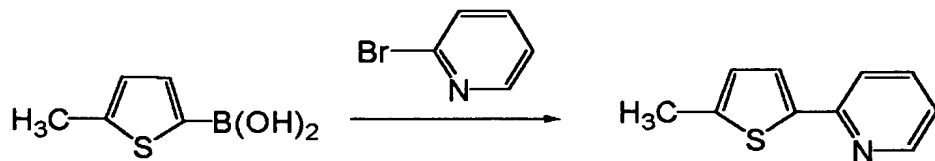
【0081】

(実施例 20)

1 L の 3 つ口フラスコに 2-ブロモピリジン 27.0 g (171.2 mmol), 5-メチルチオフェン-2-ボロン酸 24.3 g (171.2 mmol), トルエン 180 ml, エタノール 90 ml および 2 M-炭酸ナトリウム水溶液 180 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 6.42 g (5.55 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で 9 時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:5/1)で精製した。得られた淡黄色結晶をアルミナカラムクロマト(溶離液:トルエン)で精製し、エタノール、ヘキサンで順次再結晶して 2-(ピリジン-2-イル)-5-メチルチオフェンの無色結晶を 12.4 g (収率 41.3%) 得た。

【0082】

【化 1 2】



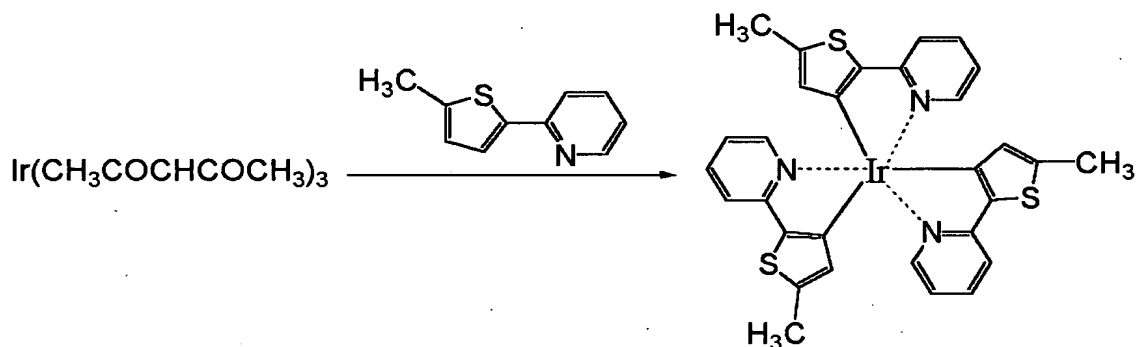
【0083】

200 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 100 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ ま

で放冷し、2-(ピリジン-2-イル)-5-メチルチオフエン 2.10 g (12.0 mmol), イリジウム(III) アセチルアセトネート 1.00 g (2.0 mmol) を入れ、窒素気流下で8時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸 600 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、アセトンに溶かして不溶物を濾去した。アセトンを減圧乾固し、残渣をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III) トリス[2-(ピリジン-2-イル)-5-メチルチオフエン]の赤色粉末 0.31 g (収率 21.7%) を得た。

【0084】

【化13】



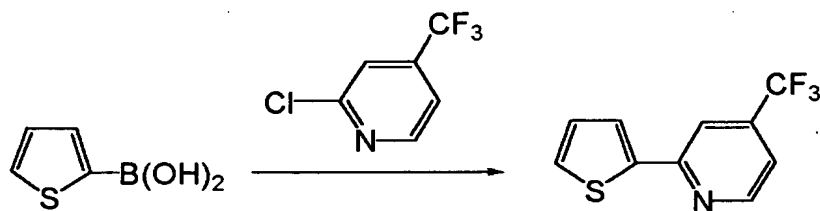
【0085】

(実施例 21)

100 ml の4つ口フラスコに2-クロロ-4-トリフルオロメチルピリジン 1.72 g (0.95 mmol), チオフエン-2-ボロン酸 1.23 g (0.96 mmol), トルエン 15 ml, エタノール 7.5 ml および 2M-炭酸ナトリウム水溶液 15 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.34 g (0.30 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で4時間10分還流攪拌した。反応終了後、反応物を氷冷して冷水およびトルエンを加えて抽出し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:クロロホルム)で精製した。得られた淡黄色結晶をアルミナカラムクロマト(溶離液:トルエン)で精製し、メタノールで再結晶して2-(4-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)チオフエンを 1.98 g (収率 91.2%) 得た。

【0086】

【化14】

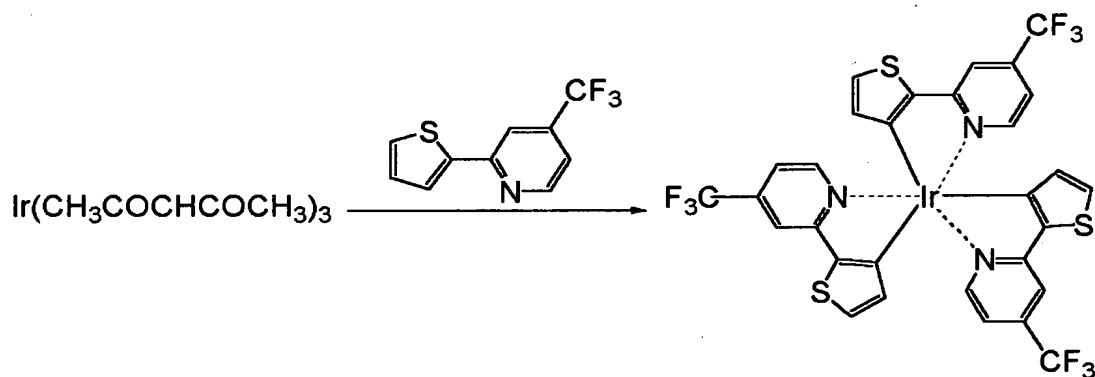


【0087】

100 ml の4つ口フラスコにグリセロール50 ml を入れ、窒素バブリングしながら130～140℃で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、2-(4-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)チオフェン1.20 g (5.2 mmol), イリジウム(III)アセチルアセトネート0.50 g (1.0 mmol) を入れ、窒素気流下で8時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸300 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で4時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス[2-(4-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)チオフェン]の赤色粉末0.15 g (収率17.1%)を得た。

【0088】

【化15】



【0089】

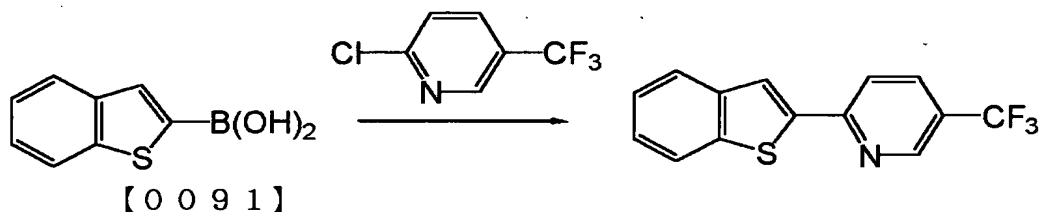
(実施例22)

200 ml の4つ口フラスコに2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン

5. 16 g (28.4 mmole), ベンゾ [b] チオフェン-2-ボロン酸 5.06 g (28.4 mmole), トルエン 25 ml, エタノール 12.5 ml および 2M-炭酸ナトリウム水溶液 25 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 1.02 g (0.88 mmole) を加えた。その後、窒素気流下で 7 時間 30 分還流攪拌した。反応終了後、反応物を氷冷して析出した結晶を濾取・水洗し、さらにメタノールで洗浄した。この結晶をクロロホルムを溶離液としたアルミナカラムクロマトで精製し、クロロホルムで再結晶して 2-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル) ベンゾ [b] チオフェン 2.90 g (収率 36.5%) を得た。

【0090】

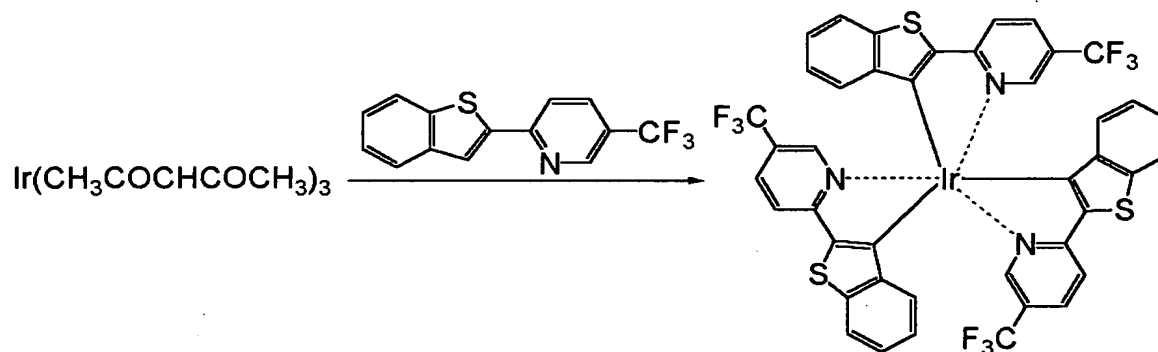
【化 16】



200 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 100 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ まで放冷し、2-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル) ベンゾ [b] チオフェン 2.82 g (10.1 mmole), イリジウム (III) アセチルアセトネート 1.00 g (2.0 mmole) を入れ、窒素気流下で 8 時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して 1N-塩酸 600 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、アセトンに溶かして不溶物を濾去した。アセトンを減圧乾固し、残渣をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム (III) トリス {2-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル) ベンゾ [b] チオフェン} の赤色粉末 0.24 g (収率 11.4%) を得た。

【0092】

【化 1 7】



【0 0 9 3】

(実施例 2 3)

化学式 4 1, 4 2, 4 3, 4 6 の金属配位化合物の配位子について 2 個の環の配座が同一平面にある場合について半経験的分子軌道計算 AM 1 を用いて双極子モーメントを計算して発光効率との関係を調べた。結果を表 1 2 に示す。

【0 0 9 4】

【表 1 2】

| 金属配位化合物 | 双極子モーメント (デバイ) | EL 素子特性 | |
|---------|-------------------|-------------|-------------|
| | | 発光最大波長 (nm) | 発光効率 (cd/A) |
| 化学式 41 | 1.8 | 552 | 6.3 |
| 化学式 42 | 3.7 | 565 | 4.0 |
| 化学式 43 | 1.3 | 600 | 3.1 |
| 化学式 46 | 8.6 | 620 | 0.6 |

【0 0 9 5】

この結果から双極子モーメントが 7 デバイ以下、より好ましくは 4 デバイ以下で、発光極大波長が 550 nm 以上である場合に高効率の発光が達成されることが判った。

【0 0 9 6】

【発明の効果】

以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつと共に、長波長（橙から赤）の発光に適し、EL 素子の発光材料として適している。

【 0 0 9 7 】

その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

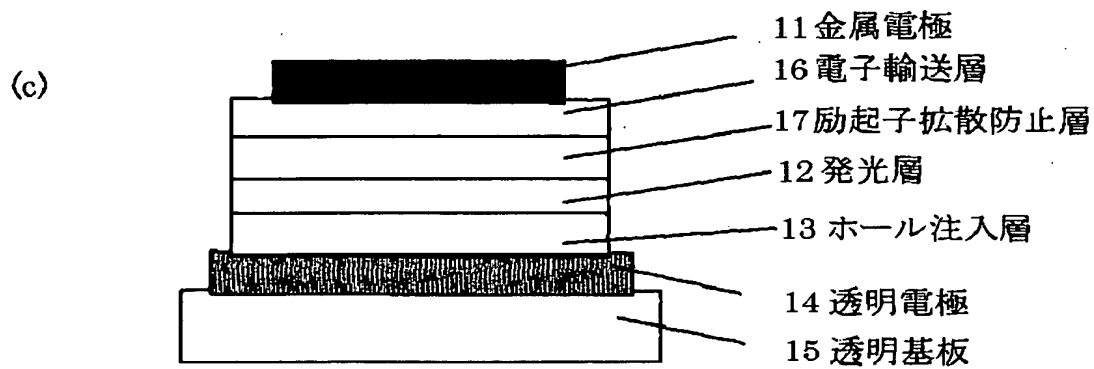
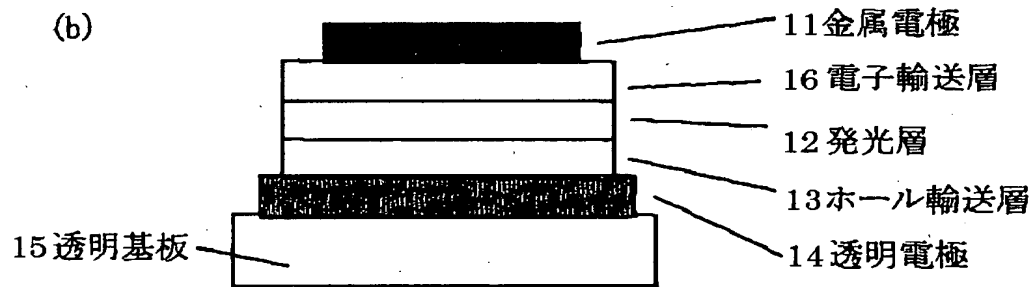
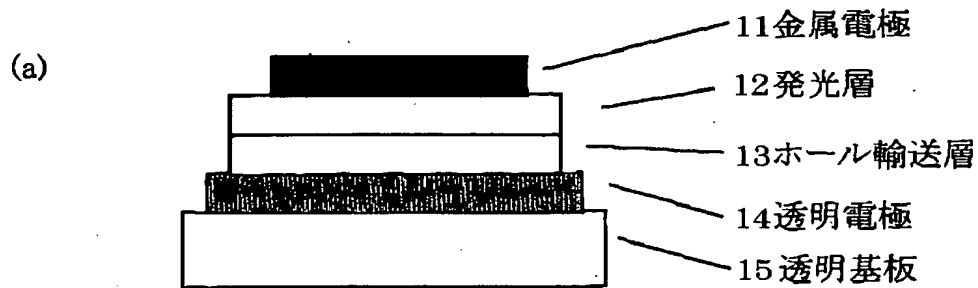
本発明の発光素子の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 1 金属電極
- 1 2 発光層
- 1 3 ホール輸送層
- 1 4 透明電極
- 1 5 透明基板
- 1 6 電子輸送層
- 1 7 励起子拡散防止層

【書類名】 図面

【図 1】



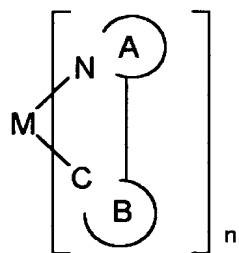
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式（１）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化１】



(1)

【選択図】 図 1

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2001-190866 |
| 受付番号 | 50100916210 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第四担当上席 0093 |
| 作成日 | 平成13年 6月28日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

| | |
|----------|-------------------|
| 【識別番号】 | 000001007 |
| 【住所又は居所】 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| 【氏名又は名称】 | キャノン株式会社 |

【代理人】

申請人

| | |
|----------|---------------------------------|
| 【識別番号】 | 100096828 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室 |
| 【氏名又は名称】 | 渡辺 敬介 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|---------------------------------|
| 【識別番号】 | 100059410 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室 |
| 【氏名又は名称】 | 豊田 善雄 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|---------------------------------|
| 【識別番号】 | 100110870 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室 |
| 【氏名又は名称】 | 山口 芳広 |

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社